

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-227913

(43)Date of publication of application : 11.10.1986

(51)Int.Cl.

C01B 33/12

(21)Application number : 60-068333 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE
& TECHNOL

SUZUKI YUSHI KOGYO KK

(22)Date of filing : 29.03.1985 (72)Inventor : NAKAHARA YOSHIKO
NAKAHARA FUJIYA
MIZUGUCHI MASAAKI
NAKAMURA YOSHIO

(54) PREPARATION OF FINE SPHERE OF POROUS SILICA

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a small sphere having the uniform narrow pores so that the pore diameter is the moderate size by specifying the compds. I and II in the titled preparation wherein an aq. soln. of compd. II is mixed with a W/O type emulsion obtained by mixing an aq. soln. of compd. I are an organic solvent and allowed to react with each other.

CONSTITUTION: A W/O type emulsion is prepared by mixing an aq. soln. of alkali metal silicate (compd. I) with an organic solvent having $\leq 8\%$ solubility for water in the presence of a surface-active agent. An insoluble precipitate is formed by mixing the emulsion with an aq. soln. contg. one or more kinds of $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3 , $NaHCO_3$, $KHCO_3$, sodium sesquicarbonate and potassium sesquicarbonate (compd. II) and reacted with each other. Thereby an extremely particular fine sphere of porous silica wherein about 40W90% whole volume of the narrow pores is occupied by the volume of the narrow pores having about 50W150Å pore diameter is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-227913

⑥Int.Cl.
C 01 B 33/12

識別記号 厅内整理番号
6526-4G

⑦公開 昭和61年(1986)10月11日

審査請求 有 発明の数 1 (全 5 頁)

⑧発明の名称 多孔質シリカ微小球体の製造方法

⑨特 願 昭60-68333
⑩出 願 昭60(1985)3月29日

⑪発明者 中原 佳子 池田市荘園1丁目9番20号
⑫発明者 中原 藤也 池田市荘園1丁目9番20号
⑬発明者 水口 正昭 大阪市東淀川区豊里5丁目17番1号
⑭発明者 仲村 芳夫 長岡京市開田1丁目9番2号
⑮出願人 工業技術院長
⑯復代理人 弁理士 三枝 英二
⑰出願人 鈴木油脂工業株式会社 大阪市東淀川区井高野2-1-37
⑲代理人 弁理士 三枝 英二

明細書

発明の名称 多孔質シリカ微小球体の製造方法

特許請求の範囲

①(i) アルカリ金属珪酸塩水溶液と水に対する溶解度が8%以下の有機溶媒とを界面活性剤の存在下に混合して得られるW/O型乳濁液と(ii)炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、セスキ炭酸ナトリウム及びセスキ炭酸カリウムの少なくとも1種を含む水溶液とを混合して、細孔直径50~150Åの細孔容積が全細孔容積の40~90%を占める多孔質シリカ微小球体を形成させることを特徴とする多孔質シリカ微小球体の製造方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、特異な細孔分布を有する多孔質シリカ微小球体の製造方法に関する。

従来の技術

無機多孔質微小粒子の製造方法は、公知である（例えば特公昭57-55454号参照）。この公知方法においては、アルカリ金属珪酸塩、アルカリ土類金属のハロゲン化物又は硝酸塩の少なくとも1種（化合物I）の水溶液と有機溶媒とを混合してW/O型乳濁液を調製し、これに化合物Iと反応して不溶性沈殿を生成する水溶性化合物（化合物II）の水溶液を混合している。上記方法においては、化合物IIは化合物Iの種類に応じて選択できるとされており、具体的には、以下の如き組合せが開示されている。

- (イ) 化合物I…アルカリ金属珪酸塩、化合物II…アルカリ土類金属の塩化物、臭化物及び硝酸塩、硫酸。
- (ロ) 化合物I…アルカリ土類金属のハロゲン化物、化合物II…アルカリ金属の炭酸塩。

そして、上記の如き化合物Ⅰ及びⅡの組合せにより、珪酸カルシウム、珪酸バリウム、珪酸ストロンチウム、珪酸マグネシウム、珪酸、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、炭酸マグネシウム等の多孔質微小球粒子が得られており、これ等は、プラスチックの充填剤、塗料の着色剤等として有用である。

発明が解決しようとする問題点

本発明者は、上記の方法により得られた多孔質微小球粒子の細孔構造の吸着特性に着目して、これ等の粒子を徐放性保持体等として利用することを試みた。しかしながら、上記の方法で得られた多孔質微小球粒子においては、保持されるべき物質の分子の大きさに適した細孔が得られない場合があり、必ずしもその目的を十分に達し得ないことが判明した。

問題点を解決するための手段

本発明者は、孔径が適度の大きさを有しており

する多孔質シリカ微小球体の製造方法」を提供をするものである。

尚、本発明において、細孔の孔径は低温窒素ガス吸着等温線をもとにしてBJH法で解析して求めたものを示す。

本発明方法により得られる多孔質シリカ微小球体においては、孔径50～150Åの細孔容積が全細孔容積の40～90%を占めているが、この孔径分布は、微小球体の粒径の大小とは無関係でほぼ一定である。

本発明方法は、通常以下の様にして実施される。

Na、K、Li等のアルカリ金属の珪酸塩の少なくとも1種を含む水溶液と有機溶媒とを界面活性剤の存在下に混合してW/O型乳濁液を調製する。アルカリ金属珪酸塩水溶液の濃度は、0.5モル/l以上より好ましくは3.0モル/l乃至飽和濃度である。

有機溶媒としては、常温で液状であり、水に対

且つ孔径の詰った細孔を有する無機多孔質微小粒子を得るべく種々研究を重ねた結果、上記化合物Ⅰに相当する化合物としてアルカリ金属珪酸塩を使用するとともに上記化合物Ⅱに相当する化合物として炭酸アンモニウム等の炭酸塩を使用する場合には、孔径50～150Åの細孔容積が全細孔容積の40～90%を占めるという極めて特異な多孔質シリカ微小球体が得られることを見出し、本発明を完成するにいたつた。即ち、本発明は、「(i) アルカリ金属珪酸塩水溶液と水に対する溶解度が8%以下の有機溶媒とを界面活性剤の存在下に混合して得られるW/O型乳濁液と(ii) 炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、セスキ炭酸ナトリウム及びセスキ炭酸カリウムの少なくとも1種の水溶液とを混合して、細孔直径50～150Åの細孔容積が全細孔容積の40～90%を占める多孔質シリカ微小球体を形成させることを特徴と

する溶解度が8%以下で反応に実質上関与しないものを使用する。この様な有機溶媒としては、以下の如きものが例示される。

脂肪族炭化水素類…ホールキサン、イソホールキサン、ホールヘプタン、イソホールヘプタン、ホールオクタン、イソオクタン、ガソリン、石油エーテル、灯油、ベンジン、ミネラルスピリット等。

脂環式炭化水素類…シクロヘンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロノナン等。

芳香族炭化水素類…ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、クメン、メチレン、p-シメン、テトラリン、スチレン等。

エーテル類…プロピルエーテル、イソプロピルエーテル等。

ハロゲン化炭化水素…塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、ト

リクロロエチレン等。

エステル類…酢酸エチル、酢酸- α -プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸- α -ブチル、酢酸イソブチル、酢酸- α -アミル、酢酸イソアミル、乳酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル等。

これ等の有機溶媒は、2種以上を混合して使用しても良く、又約10重量%までのアルコール類を含有していても良い。

乳化剤として使用する界面活性剤としては、以下の如きものが例示される。

ソルビタン脂肪酸エステル系…ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート、ソルビタンセスキオレート等。

ポリオキシエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレングリコールモノオレート等。

グリセリン脂肪酸エステル系…ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド等。

ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル…テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等。

これらは夫々単独で又は混合して使用される。

乳濁液中の水と有機溶媒との比(W/O比)は、得られる乳濁液がW/O型となる限り特に限定されないが、1/5~10/1程度とすることがより好ましい。界面活性剤の使用量は、有機溶媒の10重量%以下程度より好ましくは0.01~3重量%程度とする。乳濁液の調製は、搅拌、振とう等の通常の方法により行なえば良い。

乳濁液と混合される水溶液中の炭酸アンモニウ

ム等の炭酸塩の濃度は、0.05モル/ℓ乃至飽和濃度より好ましくは0.1~2モル/ℓ程度である。アルカリ金属珪酸塩と炭酸塩の割合は、前者に対し後者を化学反応モル比当量以上、より好ましくは1.5~1.0倍量とすることが好ましい。尚、炭酸アンモニウム等の炭酸塩に代えて他の酸の塩を使用する場合には生成物中の50Å以下の微細孔が極めて多くなるか又は細孔の孔径が不均一となり、本発明の目的は達せられない。

上記乳濁液と水溶液とを混合することにより、アルカリ金属珪酸塩と炭酸アンモニウム等の炭酸塩との反応が進行し、やがて所望の多孔質シリカ微小球体が生成する。反応は、常温常圧下で良好に進行するが、加熱下に反応を促進させても良い。反応時間は、両液の量、両液の濃度、両液の割合(W/O比)等により異なるが、通常1時間程度又はそれ以内である。反応生成物は、常法に従つて汎過等により反応液から分離され、水洗及び乾

焼される。更に必要ならば、反応生成物を分級することにより、粒径をも一定範囲のものに調整することもできる。

発明の効果

本発明によれば、孔径50～150Åの細孔容積が全細孔容積の40～90%を占めるという特異な細孔分布を有する多孔質シリカ微小球体が得られる。この様な多孔質シリカ微小球体は、香料等の有機物質又は高分子物質の徐放性保持体、船底塗料、防錆剤、殺菌剤、栄養剤等の徐放性保持体等として極めて有用である。

実施例

以下実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。

実施例1～9

ポリオキシエチレンソルビタントリオレート（商標“レオドールTW-O 320”、花王石鹼製）の濃度300/mのトルエン溶液（以下

するか（比較例1）実施例10のNH₄HCO₃水溶液1000mlに代えて同濃度の(NH₄)₂SO₄水溶液（溶液V）500mlを使用するか（比較例2）、又は実施例10のNH₄HCO₃水溶液1000mlに代えて同濃度の(NH₄)₂PO₄（溶液VI）500mlを使用して（比較例3）、それぞれ多孔質シリカ微小球体を得た。

溶液Iという）と濃度6.5モル/ℓの3号珪酸ソーダ（以下溶液IIという）とを第1表に示す割合で混合してW/O型乳濁液を調製した。

一方、濃度1.5モル/ℓのNH₄HCO₃水溶液（以下溶液IIIという）又は(NH₄)₂CO₃水溶液（以下溶液IVという）を調製し、これを上記W/O型乳濁液に加えた後、攪拌下に30分間保持した。

第1表に溶液I、II及びIII（又はIV）の量及びW/O比を示し、第2表に生成した多孔質シリカ微小球体の粒径範囲及び孔径分布を示す。

実施例10

3号珪酸ソーダの濃度を4.0モル/ℓとし且つW/O比を変更した以外は実施例1～9と同様にして多孔質シリカ微小球体を得た。

比較例1～3

実施例1のNH₄HCO₃水溶液に代えて同濃度の(NH₄)₂SO₄水溶液（溶液V）を使用

実 験 序 号	溶液II 濃度 (モル/ℓ)										溶液III～IV 濃度 (モル/ℓ)									
	溶液Iの量 (ml)					W/O 比					溶液Vの量 (ml)					W/O 比				
1	125	6.5	125	6.5	1/1	500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	62.5	—	187.5	—	3/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	125	—	125	—	1/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	62.5	—	187.5	—	3/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	125	—	125	—	1/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	62.5	—	187.5	—	3/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	125	—	125	—	1/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	62.5	—	187.5	—	3/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	40	—	360	—	9/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	167	—	83	—	1/2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	125	—	125	—	1/1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	167	—	40	—	1/2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

第 2 表

粒子径範囲 (μm)	細孔分布 (%)	
	50Å以下	50~150Å
1 0. 1~9. 0	34	54
2 0. 1~5. 5	16	67
3 0. 1~2. 0	32	67
4 0. 1~12.	11	57
5 0. 1~0. 9	52	47
6 0. 1~5. 5	28	60
7 0. 1~20	48	51
8 0. 1~12	13	59. 5
9 0. 1~4. 5	13	53
10 0. 1~5. 5	21	70
比 較 例	"	60
2	"	77
3	"	86
		12

特開昭61-227913 (5)

第1表に示す結果から、本発明方法により得られる多孔質シリカ微小球体が特異な細孔分布を示していることが明らかである。

(以 上)

代理人 弁理士 三枝英二

